

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE



Applicant: SAITO, Kazuo et al

Application No.:

Group:

Filed: July 3, 2001

Examiner:

For: ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESINOUS COMPOSITION, FUEL CELL
SEPARATOR AND PRODUCTION THEREOF, AND POLYMER ELECTROLYTE
FUEL CELL

L E T T E R

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

July 3, 2001
0171-0762P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the
applicant hereby claims the right of priority based on the following
application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-201832	07/04/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are)
attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this,
concurrent, and future replies, to charge payment or credit any
overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees
required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly,
extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. O. Box 740

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/nv

SAITO, Kazuo et al.
0171-0762P
July 3, 2001
BSKB, LLP
(703) 205-8000
1 of 1

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-201832

出 願 人

Applicant (s):

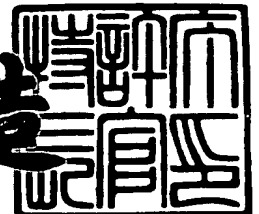
日清紡績株式会社



2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3023930

【書類名】 特許願

【整理番号】 12350

【提出日】 平成12年 7月 4日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 斎藤 一夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 萩原 敦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 今城 靖雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 堀江 直史

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性樹脂組成物、燃料電池セパレータ及びその製造方法並びに固体高分子型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性炭素粉末と結合材とを主成分とする導電性樹脂組成物において、上記結合材として熱可塑性樹脂とカルボジイミド化合物との混合物を用いることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項 2】 上記熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対してカルボジイミド化合物を 0 . 0 0 1 ~ 5 0 質量部添加した請求項 1 記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 3】 上記導電性炭素粉末の平均粒径が 1 0 n m ~ 5 0 0 μ m であり、この導電性炭素粉末を熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 質量部添加した請求項 1 又は 2 記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 , 2 又は 3 記載の導電性樹脂組成物を片面又は両面に酸化剤ガス供給溝又は燃料ガス供給溝を有するセパレータ形状に成形してなり、固有抵抗が 2 0 0 m $\Omega \cdot$ c m 以下であることを特徴とする燃料電池セパレータ。

【請求項 5】 導電性炭素粉末と熱可塑性樹脂とカルボジイミド化合物との混合物からなる結合材とを主成分とする導電性樹脂組成物を成形してなる片面又は両面に酸化剤ガス供給溝又は燃料ガス供給溝を有する燃料電池セパレータの製造方法であって、上記熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対してカルボジイミド化合物を 0 . 0 0 1 ~ 5 0 質量部、導電性炭素粉末を 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 質量部添加混合した混合物を用いて射出成形することを特徴とする燃料電池セパレータの製造方法。

【請求項 6】 固体高分子電解質膜を挟む一対の電極と、該電極を挟んでガス供給排出用流路を形成する一対のセパレータとから構成される単位セルを多数並設した構造を有する固体高分子型燃料電池において、上記燃料電池中の全セパレータの一部又は全部として請求項 4 記載の燃料電池セパレータを用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 7】 上記固体高分子型燃料電池を 2 0 0 ~ 5 0 0 時間連続運転し

た後の電池出力が当初の電池出力の 8 5 % 以上である請求項 6 記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性樹脂組成物、この導電性樹脂組成物からなる燃料電池セパレータ及びその製造方法並びにこの燃料電池セパレータを一部又は全部に用いて組み立てた固体高分子型燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】

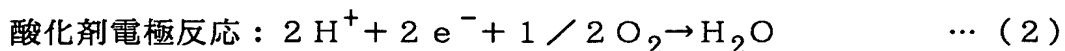
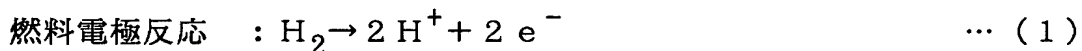
燃料電池は、電解質を介して一対の電極を接触させ、この電極のうちの一方に燃料を、他方に酸化剤を供給し、燃料の酸化を電池内で電気化学的に行うことにより、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。この燃料電池には電解質によりいくつかの型があるが、近年、高出力が得られる燃料電池として、電解質に固体高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池が注目されている。

【0 0 0 3】

このような固体高分子型燃料電池は、図 1 に示したように、左右両側面に複数個の凸部（リブ）1 a を備えた 2 枚の燃料電池セパレータ 1、1 と、これらセパレーター間に固体高分子電解質膜 2 と、ガス拡散電極 3 とを介在させてなる単電池（単位セル）を数十個～数百個並設してなる電池本体（セルスタック）から構成されている。

【0 0 0 4】

この固体高分子型燃料電池は、燃料電極に流体である水素ガスを、酸化剤電極に流体である酸素ガスを供給することにより、外部回路より電流を取り出すものであるが、この際、各電極においては下記（1）、（2）のような反応が生じている。



全体反応 : $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

【 0 0 0 5 】

即ち、燃料電極上で水素 (H_2) はプロトン (H^+) となり、このプロトンが固体高分子電解質膜中を酸化剤電極上まで移動し、酸化剤電極上で酸素 (O_2) と反応して水 (H_2O) を生ずる。従って、固体高分子型燃料電池の運転には、反応ガスの供給と排出、電流の取り出しが必要となる。また、固体高分子型燃料電池では、通常、室温～120℃以下の範囲での湿潤雰囲気下の運転が想定されており、そのため水を液体状態で扱うことになるので、燃料電極への水の補給管理と酸化剤電極からの水の排出が必要となる。

【 0 0 0 6 】

このような燃料電池を構成する部品のうち、燃料電池セパレータは、図 2 (A), (B) に示したように、薄肉の板状体の左右両側面に複数の凸部 (リブ) 1 a を突設し、片面又は両面にガス供給溝 4 を有する特異な形状を有しており、燃料電池内を流れる燃料ガス、酸化剤ガス及び冷却水が混合しないように分離する働きを有すると共に、燃料電池セルで発電した電気エネルギーを外部へ伝達したり、燃料電池セルで生じた熱を外部へ放熱するという重要な役割を担っている。このため、燃料電池セパレータにはガスバリア性、導電性、耐食性、更には燃料電池に組み立て時のボルトとナットによる締め付けでセパレータに割れやヒビが生じない機械的強度を有すること、特に自動車等の移動用電源として用いる場合には優れた耐衝撃性を有することが強く望まれている。

【 0 0 0 7 】

このような固体高分子型燃料電池のセパレータとしては、生産性やコストの面から有利な各種の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂をバインダーとして用いた炭素複合材料が提案されている。このようなバインダーとして、例えば特開昭 5 9 - 2 6 9 0 7 号公報ではフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、また、特開昭 5 5 - 6 1 7 5 2 号公報及び特開昭 5 6 - 1 1 6 2 7 7 号公報ではポリプロピレン、ナイロン等の熱可塑性樹脂が用いられている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、これら熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂をバインダーとして用い

た炭素複合材料からなる燃料電池セパレータは以前から使用されていたグラファイト板を機械加工して製造するセパレータよりも、生産性やコストの面では優れているものの、機械的強度、耐薬品性、ガス透過性等の性能面において十分満足できるものではなかった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、大量生産が可能であることは勿論、導電性、機械的強度、耐薬品性、ガス透過性、成形加工性に優れた燃料電池セパレータを得ることができる導電性樹脂組成物、この導電性樹脂組成物からなる燃料電池セパレータ及びその製造方法並びにこの燃料電池セパレータを一部又は全部に用いて組み立てた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため、固有抵抗が低く、機械的強度に優れた燃料電池セパレータを成形することができる導電性樹脂組成物を得るべく鋭意検討を重ねた結果、導電性炭素質粉末に対して熱可塑性樹脂とカルボジイミド化合物との混合物をバインダーとして使用した導電性樹脂組成物が、従来の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂単独によるバインダーにおいて問題となっていた高温耐久性が改善されるだけでなく、低い固有抵抗を有し、機械的強度、ガスバリア性、耐薬品性が向上した燃料電池セパレータを得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の固体高分子型燃料電池は、導電性、機械的強度、耐薬品性、ガス透過性、及び成形加工性に優れた本発明燃料電池セパレータを一部又は全部に用いて組み立てられているので、高いガスバリア性と長時間連続運転した場合でも、電池出力の低下が少なく、高い運転効率を有し、特に自動車、小型船舶等の移動用電源として最適なものである。

【 0 0 1 2 】

従って、本発明は、下記の導電性樹脂組成物、燃料電池セパレータ及びその製造方法並びに固体高分子型燃料電池を提供する。

請求項 1 :

導電性炭素粉末と結合材とを主成分とする導電性樹脂組成物において、上記結合材として熱可塑性樹脂とカルボジイミド化合物との混合物を用いることを特徴とする導電性樹脂組成物。

請求項 2 :

上記熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対してカルボジイミド化合物を 0 . 0 0 1 ~ 5 0 質量部添加した請求項 1 記載の導電性樹脂組成物。

請求項 3 :

上記導電性炭素粉末の平均粒径が 1 0 n m ~ 5 0 0 μ m であり、この導電性炭素粉末を熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 質量部添加した請求項 1 又は 2 記載の導電性樹脂組成物。

請求項 4 :

請求項 1 , 2 又は 3 記載の導電性樹脂組成物を片面又は両面に酸化剤ガス供給溝又は燃料ガス供給溝を有するセパレータ形状に成形してなり、固有抵抗が 2 0 0 m Ω · c m 以下であることを特徴とする燃料電池セパレータ。

請求項 5 :

導電性炭素粉末と熱可塑性樹脂とカルボジイミド化合物との混合物からなる結合材とを主成分とする導電性樹脂組成物を成形してなる片面又は両面に酸化剤ガス供給溝又は燃料ガス供給溝を有する燃料電池セパレータの製造方法であって、上記熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対してカルボジイミド化合物を 0 . 0 0 1 ~ 5 0 質量部、導電性炭素粉末を 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 質量部添加混合した混合物を用いて射出成形することを特徴とする燃料電池セパレータの製造方法。

請求項 6 :

固体高分子電解質膜を挟む一对の電極と、該電極を挟んでガス供給排出用流路を形成する一对のセパレータとから構成される単位セルを多数並設した構造を有する固体高分子型燃料電池において、上記燃料電池中の全セパレータの一部又は全部として請求項 4 記載の燃料電池セパレータを用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

請求項 7 :

上記固体高分子型燃料電池を 2 0 0 ～ 5 0 0 時間連続運転した後の電池出力が当初の電池出力の 8 5 % 以上である請求項 6 記載の固体高分子型燃料電池。

【 0 0 1 3 】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の導電性樹脂組成物は、(A) 結合材と (B) 導電性炭素粉末とを主成分とする。この場合、(A) 成分の結合材としては、(A-1) 熱可塑性樹脂と (A-2) カルボジイミド化合物との混合物を用いる。

【 0 0 1 4 】

上記 (A-1) 成分の熱可塑性樹脂としては、特に制限されず、公知の熱可塑性樹脂を使用することができる。例えばアクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) 樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体 (AS)、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、ポリスチレン (PS)、メチルメタクリレートブタジエンスチレン共重合体 (MBS)、メタクリル酸メチルースチレン共重合体 (MS)、アクリロニトリルエチレンプロピレンゴムスチレン共重合体 (AES)、アクリロニトリルスチレンアクリレート (AAS) 等のスチレン系樹脂、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリブテン-1、エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) 等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート (PC) 系樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、塩化ビニル系樹脂 (PVC)、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、(変性) ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン (POM)、ポリメタクリル酸メチル (アクリル) (PMMA)、フッ素樹脂、ポリケトン (PK)、ノルボルネン、ポリアミドイミド (PAI)、ポリフタルアミド (PPA) などが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 1 5 】

具体的には、上記ポリアミド樹脂としては、通常、一般式： $H_2N-(CH_2)_X-NH_2$ (式中、X は 4 ～ 12 の整数を示す。) で表される線状ジアミンと、一般式： $HO_2C-(CH_2)_Y-CO_2H$ (式中、Y は 2 ～ 12 の整数を示す。

）で表される線状ジカルボン酸との重縮合によって製造されるものなどが使用できる。

【0016】

このようなポリアミド樹脂としては、例えばナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン46などが挙げられる。また、ナイロン6/6、6、ナイロン6/6、10、ナイロン6/12、ナイロン6/6、12、ナイロン6/6、6/6、10、ナイロン6/6、6/12などの共重合ポリアミド類も使用できる。また、ナイロン6/6、T（T；テレフタル酸成分）、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸とメタキシリレンジアミン、又は脂環族ジアミンから得られる半芳香族ポリアミド類、メタキシリレンジアミンと上記線状ジカルボン酸から得られるポリアミド類、ポリエステルアミドなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用することもできる。

【0017】

また、上記熱可塑性ポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸又はそのエステルもしくはエステル形成誘導体とジオールとを公知の方法により重縮合させて得られるものなどが挙げられる。上記芳香族ジカルボン酸としては、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、アジピン酸、サバシン酸などが挙げられ、これらのエステル形成誘導体も用いることができる。上記ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの2～6個の炭素原子を有するポリメチレングリコール、又は1,4-シクロヘキサジオール、ビスフェノールA、及びこれらのエステル形成誘導体などが挙げられる。

【0018】

このような熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ビスフェノールAイソフタレートなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0019】

上記（A-2）成分のカルボジイミド化合物としては、分子中に1個以上のカルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物（モノ及びポリカルボジイミド化合物）を用いることができる。

【0020】

この場合、モノカルボジイミド化合物は、一般的に良く知られた方法で合成することができ、例えば触媒として3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドを用い、各種ポリイソシアネートを約70℃以上の温度で無溶媒又は不活性溶媒中で脱炭酸反応させることにより合成することができる。

【0021】

このようなモノカルボジイミド化合物としては、例えばジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド、ジ- β -ナフチルカルボジイミド等が例示され、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。中でも、工業的に入手の容易な点からジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミドが好適である。

【0022】

また、ポリカルボジイミド化合物としては、種々の方法で製造したものを使用することができるが、基本的には従来のポリカルボジイミドの製造方法（米国特許第2941956号公報及び特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem., 28, 2069~2075 (1963)、Chemical Review 1981, Vol. 81, No. 4, p. 619~621参照）によるものを用いることができる。

【0023】

このようなポリカルボジイミド化合物としては、例えば（4, 4'-ジシクロヘキシルメタン）ポリカルボジイミド、（4, 4'-ジフェニルメタン）ポリカルボジイミド、ヘキサメチレンポリカルボジイミド、イソホロンポリカルボジイミド、テトラメチルキシリレンポリカルボジイミド、1, 3, 5-トリイソプロ

ピルベンゼンポリカルボジイミドなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】

上記ポリカルボジイミド化合物は、具体的には、有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応によりイソシアネート末端ポリカルボジイミドを合成する方法で製造することができる。

【0025】

上記製造方法において、ポリカルボジイミド化合物の合成原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート又はこれらの混合物が使用できる。具体的には1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートとの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが例示される。

【0026】

また、上記有機ジイソシアネートは、モノイソシアネート等の末端イソシアネートと反応する化合物を用いて分子を適当な重合度に制御して使用しても差し支えない。このようにポリカルボジイミドの末端を封止してその重合度を制御するためのモノイソシアネートとしては、例えばフェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを例示することができる。

【0027】

更に、これら以外にも末端封止剤としてイソシアネート基と反応し得る活性水

素化合物としては、脂肪族、芳香族、脂環族の中で－OH基を持つメタノール、エタノール、フェノール、シクロヘキサノール、N－メチルエタノールアミン、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、＝NH基を持つジエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、－NH₂基を持つブチルアミン、シクロヘキシルアミン、－COOH基を持つコハク酸、安息香酸、シクロヘキサン酸、－SH基を持つエチルメルカプタン、アリルメルカプタン、チオフェノール、エポキシ基を持つ化合物などを使用することができる。

【 0 0 2 8 】

上記有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応は、カルボジイミド化触媒の存在下に進行する。この触媒としては、例えば1－フェニル－2－ホスホレン－1－オキシド、3－メチル－2－ホスホレン－1－オキシド、1－エチル－2－ホスホレン－1－オキシド、3－メチル－1－フェニル－2－ホスホレン－1－オキシド、又はこれらの3－ホスホレン異性体等のホスホレンオキシドなどを使用することができ、中でも反応性の面から3－メチル－1－フェニル－2－ホスホレン－1－オキシドが好適である。なお、上記触媒の使用量は触媒量とすることができる。

【 0 0 2 9 】

上記（A－2）成分のカルボジイミド化合物の添加量は（A－1）成分の熱可塑性樹脂100質量部に対して0.001～50質量部であり、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.1～10質量部、更に好ましくは0.5～5質量部である。（A－2）成分のカルボジイミド化合物の添加量が少なすぎるとセパレータの強度及びガス不透過性が低下する場合がある。一方、多すぎると成形材料の接着力が強くなりすぎて、成形後の離型性悪化、金型汚染等の不具合が生じる場合がある。

【 0 0 3 0 】

上記（B）成分の導電性炭素粉末としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、鱗片状黒鉛、土塊状黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、非晶質炭素、膨張黒鉛等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種

以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、特に鱗片状黒鉛、人造黒鉛が好ましい。

【0031】

導電性炭素粉末の平均粒径は10nm～500 μ m、好ましくは30 μ m～300 μ mである。なお、平均粒径が上記範囲より大きい場合には、例えばミキサー、ジェットミル、ボールミル、ピンミル、凍結粉碎等の粉碎方法により、又は振動ふるい、ローステックススクリーナー、音波ふるい、マイクロクラッシュファイアー、スぺスディッククラッシュファイアー等の分級方法を用いて、粉碎、整粒して上記平均粒径範囲とすることができる。

【0032】

また、導電性炭素粉末は、上記平均粒径範囲を満たし、かつ下記粒度分布を有することが好ましい。

10 μ m未満	1%未満
10 μ m以上700 μ m未満	50～99%
700 μ m以上	残部

【0033】

上記(B)成分の導電性炭素粉末の添加量は、(A-1)成分の熱可塑性樹脂100質量部に対して100～10000質量部であり、好ましくは200～2000質量部、より好ましくは400～900質量部である。(B)成分の導電性炭素粉末が多すぎるとセパレータのガスバリア性、強度が低下する場合があります、一方、少なすぎると導電性が低下する場合があります。

【0034】

本発明の導電性樹脂組成物には、上記(A-1)，(A-2)，(B)成分以外にも、必要に応じて強度、離型性、耐加水分解性、導電性等の向上を目的として繊維基材、充填材、離型剤、金属粉末、耐加水分解剤などを添加することができる。

【0035】

上記繊維基材としては、例えば鉄、銅、真鍮、青銅、アルミニウム等の金属繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラス繊維、炭素繊維、石コウ繊

維、ロックウール、ウォラストナイト、セピオライト、アタパルジャイト、人工鉱物質繊維等の無機質繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維、ポリアミド繊維、フェノール繊維、セルロース、アクリル繊維等の有機質繊維などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。この場合、繊維基材の配合量は(A-1)成分の熱可塑性樹脂100質量部に対して0～100質量部である。

【0036】

上記充填材としては、粒状の有機又は無機フィラーを用いることができる。例えばワラストナイト、セリサイト、マイカ、クレー、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケート等の珪酸塩；アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩；ガラスビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、シリカなどが挙げられ、これらは中空又は多孔質であってもよい。これら充填材は、バインダーである上記熱可塑性樹脂との密着性を上げるため、予めシランカップリング剤、カルボジイミド、各種エマルジョン等の表面処理剤で処理しておいても構わない。この場合、充填材の添加量は、(A-1)成分の熱可塑性樹脂100質量部に対して0～10000質量部である。

【0037】

上記離型剤としては、特に制限されず、シリコーン系離型剤、フッ素系離型剤、脂肪酸金属系離型剤、アマイド系離型剤、ワックス系離型剤などが挙げられ、特にカルナバワックス、ステアリン酸、モンタン酸等の内部離型剤が用いられる。この場合、離型剤の配合量は(A-1)成分の熱可塑性樹脂100質量部に対して0～30質量部である。

【0038】

上記金属粉末としては、ステンレス、金、銀、銅、白金、チタン、アルミニウム、ニッケル等を用いることができる。この場合、金属粉末の平均粒径は通常5～30 μ mである。

【0039】

本発明の燃料電池セパレータの製造方法は、(A-1)成分の熱可塑性樹脂と(A-2)成分のカルボジイミド化合物との混合物からなる結合材と、(B)成分の導電性炭素粉末とを主成分とし、上記(A-1)成分の熱可塑性樹脂100質量部に対して(A-2)成分のカルボジイミド化合物を0.001~50質量部、(B)成分の導電性炭素粉末を100~10000質量部添加混合した混合物を用いて射出成形することを特徴とし、これにより効率よく大量生産が可能となるものである。

【0040】

この場合、(A-1)、(A-2)、(B)成分、及び必要に応じて他の成分を溶融混練することが好ましい。溶融混練は、例えばバンバリミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸又は二軸押出機等を用いて、150℃~450℃の温度で行うことができる。

【0041】

なお、溶融混練を行う前に、熱可塑性樹脂とカルボジイミド化合物、導電性炭素質粉末、充填材の分散性をより一層向上させるために攪拌棒、ボールミル、サンプルミキサー、スタティックミキサー、リボンブレンダー等の従来公知の混合方法による混合工程を入れても構わない。

【0042】

こうして得られる本発明導電性樹脂組成物は、溶融状態のままセパレータ形状に成形する工程に適用してもよいが、必要に応じて、一旦ペレットとしてもよく、更にはこのペレットを流動層乾燥、温風循環乾燥、真空乾燥、真空流動層乾燥等のような従来公知の方法によって乾燥させてもよい。

【0043】

得られた混合物を、片面又は両面に酸化剤ガス供給溝又は燃料ガス供給溝を有するセパレータ形状に成形することができる金型を備えた射出成形機を用いて射出成形することにより燃料電池セパレータが得られる。

【0044】

具体的な射出成形の条件は、射出成形機、結合材の種類、配合量等により異なり一概には規定できないが、下記の通りであることが好ましい。

シリンダ温度：150～440℃

射出速度：100～6000mm/sec

射出時間：5～120秒

金型温度：20～300℃

【0045】

なお、本発明の燃料電池セパレータの製造方法は、射出成形だけでなく、圧縮成形、射出-圧縮成形、トランスファー成形、押出成形、静水圧成形、ベルトプレス、ロール成形等の従来公知の成形方法から選ばれる1種又は2種以上の成形方法を組み合わせることにより行うことができる。

【0046】

本発明の製造方法によれば、図2(A)，(B)に示したように、薄肉の板状体の左右両側面に複数個の凸部(リブ)1aを突設し、片面又は両面にガス供給溝4を有する特異な形状であるため、従来困難であった射出成形が可能となり、生産効率が飛躍的に向上し、大量生産が可能となるものである。

【0047】

この場合、本発明の燃料電池セパレータは、燃料極と酸化剤極とを遮蔽する役割を持つと共に、燃料及び酸化剤ガスを燃料電池内に効率よく拡散できるように、全長を長くして複雑なパターンに折り曲げたガス流路と、マニホールドと呼ばれる貫通孔を有する平板状のものが一般的である。

【0048】

このようにして得られる燃料電池セパレータは、JIS H0602のシリコン単結晶及びシリコンウェーハの4探針法による抵抗率測定方法に準拠して測定した固有抵抗が200mΩ・cm以下、好ましくは50mΩ・cm以下、より好ましくは2～30mΩ・cmである。

【0049】

また、本発明の燃料電池セパレータは、JIS K6911の「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に基づき、燃料電池セパレータ用組成物で100mm×10mm×4mmの試験片を作成した場合の曲げ強度が好ましくは20～80MPa、より好ましくは25～60MPaである。曲げ弾性率が好ましくは0.3

1 ～ 1 0 G P a、より好ましくは 0. 5 ～ 5 G P a である。歪みは好ましくは 2 ～ 1 5 m m、より好ましくは 3 ～ 1 2 m m である。

【 0 0 5 0 】

更に、本発明の燃料電池セパレータは、J I S K 7 1 2 6 の「プラスチックフィルムของ 가스透過度評價方法」の B 法（等圧法）に準じて、燃料電池セパレータ用組成物から 2 m m 厚 ϕ 1 0 0 の試験片を作製し、2 3 ℃での N₂ ガス透過度を測定した結果、5 0 m l / m² · 2 4 h r · a t m 以下であり、好ましくは 3 0 m l / m² · 2 4 h r · a t m 以下、より好ましくは 2 0 m l / m² · 2 4 h r · a t m 以下である。

【 0 0 5 1 】

次に、本発明の固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜を挟む一対の電極と、該電極を挟んでガス供給排出用流路を形成する一対のセパレータとから構成される単位セルを多数並設した構造を有する固体高分子型燃料電池において、上記燃料電池中の全セパレータの一部又は全部として上記本発明の燃料電池セパレータを用いたことを特徴とするものである。

【 0 0 5 2 】

この場合、固体高分子型燃料電池は、図 1 に示したように、固体高分子電解質膜 2 よりなる電解質層の二つの面にそれぞれ燃料電極 3 と酸化剤電極 3 とを密着して配してなる燃料電池セルと、燃料電池セルの燃料電極側の側面に配された複数の燃料ガス用流路と、マニホールドを有する一対の本発明の燃料電池セパレータ 1, 1 と、燃料電池セルの酸化剤電極側の側面に配された複数の酸化剤ガス用流路及びマニホールドを有する本発明のセパレータを、それぞれ、燃料電池側と酸化剤電極側に密着させてなる単電池を組み立てる。

【 0 0 5 3 】

そして、この単電池を複数個直列に積層し、その両端に電気絶縁用の絶縁板を介在させて締付板を配設して加圧保持し、一方の燃料電極に燃料ガスを、他方の酸化剤電極に酸化剤ガスを供給して直流電流を得るようにして発電運転が行われる。

【 0 0 5 4 】

本発明の燃料電池は、その燃料電池の全セパレータの一部又は全部として上記本発明の高弾性及び優れたガス不透過性の燃料電池セパレータを用いるものである。具体的には、燃料電池中の全セパレータの50%以上、好ましくは50～100%、より好ましくは70～100%、更に好ましくは80～100%が本発明の燃料電池セパレータであることが好ましい。燃料電池中の全セパレータに占める本発明の燃料電池セパレータの割合が少なすぎると、長時間連続運転時に電池出力が低下したり、燃料電池に組み立てる際のボルトとナットによる締め付けでセパレータにヒビや割れが生じ、ガスシール性及び耐衝撃性が低下し、本発明の目的及び作用効果を達成できなくなる場合がある。なお、本発明燃料電池セパレータ以外のセパレータとしては燃料電池に普通に用いられているセパレータを用いることができる。

【0055】

ここで、上記固体高分子電解質膜としては、固体高分子型燃料電池に普通に用いられているものを使用することができる。例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜であるポリトリフルオロスチレンスルホン酸、パーフルオロカーボンスルホン酸（商品名：N a f i o n）などを用いることができる。この電解質膜の表面には、触媒としての白金又は白金と他の金属からなる合金を担持したカーボン粉を調製し、この触媒を担持したカーボン粉をパーフルオロカーボンスルホン酸を含む低級脂肪酸族アルコールと水の混合溶液（N a f i o n 1 1 7 溶液）等の有機溶剤に分散させたペーストを塗布している。

【0056】

上記固体高分子電解質膜を挟む一对の電極としては、カーボンペーパー、カーボンフェルト、炭素繊維からなる糸で織成したカーボンクロスなどにより形成することができる。

【0057】

これら電解質膜及び電極は、一对の電極の間に電解質膜を介在させ、120～130℃で熱圧着することにより一体化する。なお、接着剤を用いて電解質膜と一对の電極とを接合して一体化することもできる。

【 0 0 5 8 】

このようにして一体化された電解質膜及び電極を一对のセパレータの間に燃料ガスを供給排出可能な流路を形成するように取り付けて、単位セルが得られる。この場合、セパレータの電極と接する部分（リブ）に接着剤を塗布して取り付ける方法などを採用することができる。

【 0 0 5 9 】

本発明の固体高分子型燃料電池は、この燃料電池中の全セパレータの一部（好ましくは50%以上）又は全部として高弾性及び優れたガス不透過性を有する本発明の燃料電池セパレータを用いることにより、組み立て時の締め付けによりセパレータに割れやヒビが生じることがなく、長時間連続運転時の電池出力が小さく、高い運転効率を有すると共に、高いガスシール性と優れた耐衝撃性を有するので、特に自動車、ハイブリッドカー、小型船舶等の移動用として好適なものである。

【 0 0 6 0 】

本発明の固体高分子型燃料電池は、200～500時間連続運転した後の電池出力が当初の電池出力の85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95～100%であり、長時間連続運転しても電池出力の低下が生じないものである。

【 0 0 6 1 】

なお、本発明の固体高分子型燃料電池は、自動車、ハイブリッドカー、小型船舶等の移動用電源以外にも、小規模地域発電、家庭用発電、キャンプ場等での簡易電源、人工衛星、宇宙開発用電源等の各種用途に幅広く用いることができるものである。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、高い弾性と優れた離型性、寸法精度、ガス不透過性を有する燃料電池セパレータを効率よく、大量生産できると共に、この燃料電池セパレータを一部又は全部に用いることにより、長時間連続運転時に電池出力が小さく、組み立て時のヒビや割れの発生がなく、高いガスシール性と優れた耐衝撃性を有

する高性能な固体高分子型燃料電池が得られる。

【 0 0 6 3 】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、表 1 ～ 5 中の各成分の配合量はいずれも質量部である。

【 0 0 6 4 】

〔合成例 1〕 PCD 1

4, 4' - ジシクロヘキシルジイソシアネート (HMDI) 1 0 0 0 g とカルボジイミド化触媒 (3 - メチル - 1 - フェニル - ホスホレン - 1 - オキシド) 1 . 0 g を 1 8 0 ° C で 1 2 時間反応させて、(4, 4' - ジシクロヘキシルメタン) ポリカルボジイミドを得た (以下、PCD 1 という)。

【 0 0 6 5 】

〔合成例 2〕 PCD 2

ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート 1 0 0 0 g とカルボジイミド化触媒 (3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド) 1 . 0 g を 9 0 0 0 g のテトラクロロエチレンに溶解し、1 2 0 度で 2 時間反応させて、(4, 4' - ジフェニルメタン) ポリカルボジイミドを得た (以下、PCD 2 という)。

【 0 0 6 6 】

〔合成例 3〕 PCD 3

シクロヘキシルイソシアネート 1 0 0 0 g とカルボジイミド化触媒 (3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド) 1 . 0 g を 1 2 0 ° C で 1 2 時間反応させて、ジシクロヘキシルカルボジイミドを得た (以下、PCD 3 という)。

【 0 0 6 7 】

表 1 ～ 5 に示す組成を混合し、得られた混合物を二軸押出機を用いて混練してマスターバッチを作製した。得られたマスターバッチを射出成形機に充填し、J I S K 7 1 3 9 で規定される多目的ダンベル (幅 1 0 m m × 厚さ 4 m m × 長さ

1 0 0 mm) を作製し、これを試験片とした。

【 0 0 6 8 】

作製した試験片について、下記方法により諸物性を評価した。結果を表 1 ～ 5 に示す。

曲げ試験

インストロン社製万能試験機 5 5 4 4 型を使用し、支持間距離 8 0 mm、試験速度 0. 5 mm / 分で曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

固有抵抗

ナカムラセイミツ社製 2 - 1 0 型を使用し、4 端子法 (J I S H 0 6 0 2) で測定した。

【 0 0 6 9 】

次に、上記マスターバッチを射出成形機を用いて、大きさ 1 0 0 mm 角 × 厚さ 2 mm の燃料電池セパレータを射出成形した。

【 0 0 7 0 】

得られた燃料電池セパレータについて、下記方法により成形性、密度及びガス透過率を測定した。結果を表 1 ～ 5 に示す。

成形性

○ : 良好

△ : やや劣る

× : 不良

密度

セパレータの重量、セパレータの体積を測定し、測定した重量 / 体積から算出した。

ガス透過率

J I S K 7 1 2 6 B 法に準拠

【 0 0 7 1 】

得られた実施例、比較例の燃料電池セパレータを使用して常法により固体高分子型燃料電池を組み立て、2 0 0 時間発電試験を行い、電圧を測定して初期電圧に対する電圧降下率を算出した。また、2 0 0 時間発電試験後の燃料電池を解体

して、セパレータの外観を観察した。結果を表 1 ～ 5 に示す。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
熱可塑性樹脂	ABS	HDPE	PP	PA6	PBT	PC	PAR	POM	PPS
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PCD1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
鱗片状黒鉛	900	900	900	900	900	900	900	900	900
曲げ強度(MPa)	40	20	33	45	44	32	36	15	45
曲げ弾性率(MPa)	2050	1240	840	1930	2094	2090	2135	1444	1670
固有抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	12.7	24.3	25.3	18.7	15.2	16.0	14.2	3.5	7.9
成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
密度	1.9	1.83	1.77	1.94	1.96	1.95	1.95	1.96	1.94
ガス透過率 ($ml/m^2 \cdot day \cdot atm$)	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下
電圧降下率(%)	99	99	98	98	99	99	99	99	98
セパレータ外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	実 施 例								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
熱可塑性樹脂	PPE	PTFE	PES	PSF	PK	PMMA	ノルボル ネン	PAI	PPA
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PCD1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
鱗片状黒鉛	900	900	900	900	900	900	900	900	900
曲げ強度(MPa)	53	47	55	54	31	47	46	50	49
曲げ弾性率(MPa)	1780	1457	2440	1995	1120	2685	2573	1365	1763
固有抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	7.8	17.3	10.1	12.3	15.6	7.4	9.4	13.5	15.8
成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
密度	1.9	1.96	1.94	1.93	1.9	1.9	1.92	1.92	1.93
ガス透過率 ($ml/m^2 \cdot day \cdot atm$)	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下
電圧降下率(%)	98	99	99	98	98	99	99	99	99
セパレータ外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【 0 0 7 4 】

【表 3】

	実 施 例								
	19	20	21	22	23	24	25	26	27
熱可塑性樹脂	HMPE	SiPE	HDPE	HDPE	PA6	PA6	PA6	PA/ PC	PPS/ LCP
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PCD1	1	1	1	1	—	—	1	1	1
PCD2	—	—	—	—	1	—	—	—	—
PCD3	—	—	—	—	—	1	—	—	—
鱗片状黒鉛	900	900	100	1000	900	900	900	900	900
炭素繊維	—	—	—	—	—	—	10000	—	—
曲げ強度(MPa)	28	20	80	10	45	44	10	39	30
曲げ弾性率(MPa)	830	650	—	453	2062	1883	397	2080	2200
固有抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	15.2	40	190	2	19.2	19.5	3.3	18	7.0
成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
密度	1.9	1.92	1.5	1.7	1.52	1.53	1.9	1.92	1.94
ガス透過率 (m $l/m^2 \cdot day \cdot atm$)	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下	50以下
電圧降下率(%)	98	99	80	90	98	98	90	99	98
セパレータ外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

* 実施例 2 6

熱可塑性樹脂 PA : PC = 50 : 50 (重量比)

* 実施例 2 7

熱可塑性樹脂 PPS : LCP = 50 : 50 (重量比)

【0075】

【表 4】

	比 較 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
熱可塑性樹脂	ABS	HDPE	PP	PA6	PBT	PC	PAR	POM	PPS	PPE
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鱗片状黒鉛	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
曲げ強度(MPa)	38	18	31	43	40	30	34	14.3	51	49
曲げ弾性率(MPa)	2046	1205	836	1923	2085	2093	2133	1444	1670	1773
固有抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	13.7	26.4	25.8	20.7	17.6	16.0	16.5	3.5	7.9	10.5
密度	1.9	1.83	1.77	1.94	1.96	1.95	1.95	1.96	1.94	1.9
ガス透過率 ($ml/m^2 \cdot day \cdot atm$)	1200	1400	1300	1000	1400	1200	1200	1300	1240	1300
電圧降下率(%)	40	30	20	40	20	30	45	40	30	30
セパレータ外観	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良

【0076】

【表 5】

	比 較 例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
熱可塑性樹脂	PTFE	PES	PSF	PK	PMMA	ノルボルネン	PAI	PPA	HMPE	SiPE
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鱗片状黒鉛	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
曲げ強度(MPa)	46.3	51	51	28.4	44.8	43	48.4	46.1	25.4	18.2
曲げ弾性率(MPa)	1455	2439	1995	1142	2684	2568	1355	1756	795	600
固有抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	18.6	11.2	14.4	15.9	7.4	11.5	15.6	18.9	29.5	44.3
密度	1.96	1.94	1.93	1.9	1.9	1.92	1.92	1.93	1.9	1.92
ガス透過率 ($ml/m^2 \cdot day/atm$)	1300	1200	1200	1200	1100	1300	1400	1200	1300	1200
電圧降下率(%)	45	40	35	30	30	40	40	30	45	40
セパレータ外観	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良

【 0 0 7 7 】

表 1 ～ 5 中の熱可塑性樹脂は下記の通りのものである。

ABS : アクリロニトリルブタジエンゴム
HDPE : 高密度ポリエチレン
PP : ポリプロピレン
PA6 : ポリアミド 6
PBT : ポリブチレンテレフタレート
PC : ポリカーボネート
PAR : ポリアリレート
POM : ポリオキシメチレン (アセタール)
PPS : ポリフェニレンスルフィド
PPE : ポリフェニレンエーテル
PTFE : ポリテトラフルオロエチレン
PES : ポリエーテルスルホン
PSF : ポリサルフォン
PK : ポリケトン
PMMA : ポリメタクリル酸メチル
PAI : ポリアミドイミド
PPA : ポリフタルアミド
HMPE : 超高分子量ポリエチレン
SiPE : Si 架橋ポリエチレン
LCP : 液晶ポリマー

【図面の簡単な説明】

【図 1】

燃料電池の一例を示した斜視図である。

【図 2】

本発明の一実施例にかかる燃料電池セパレータの斜視図である。

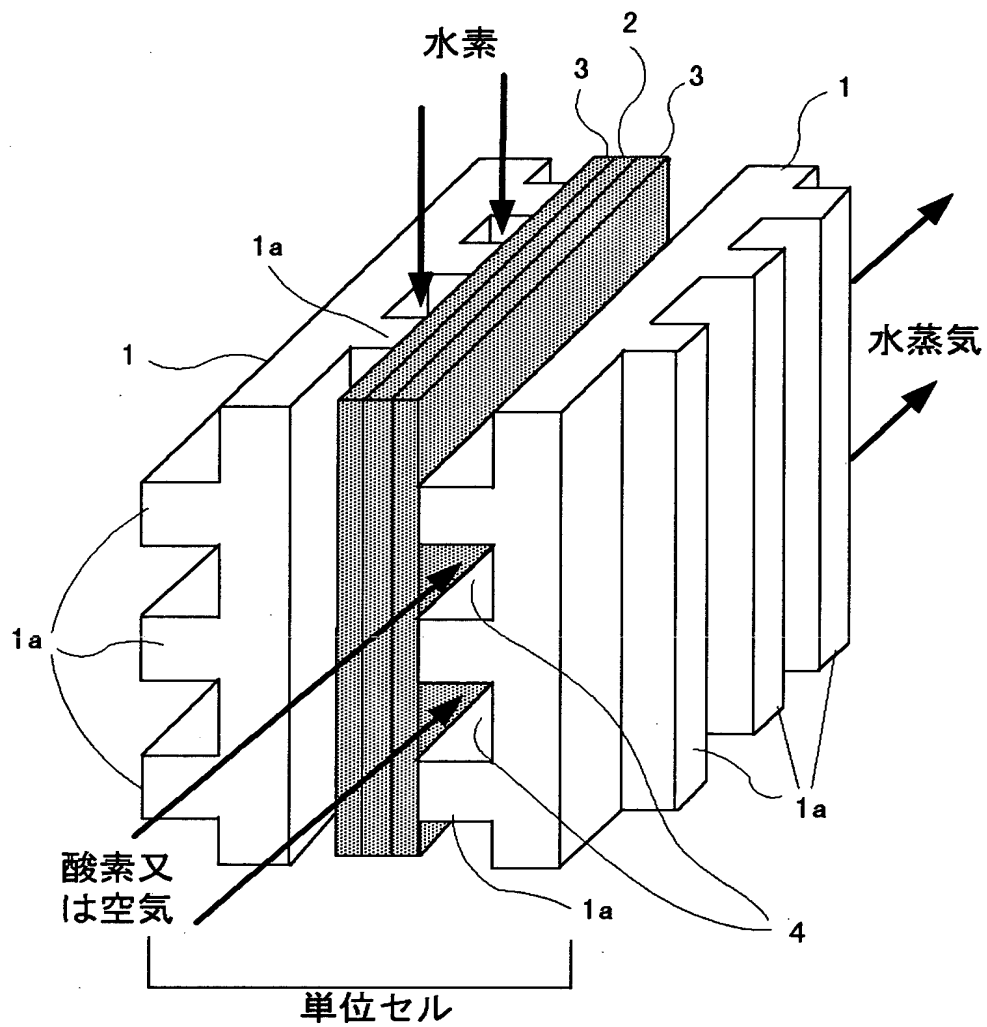
【符号の説明】

1 セパレータ

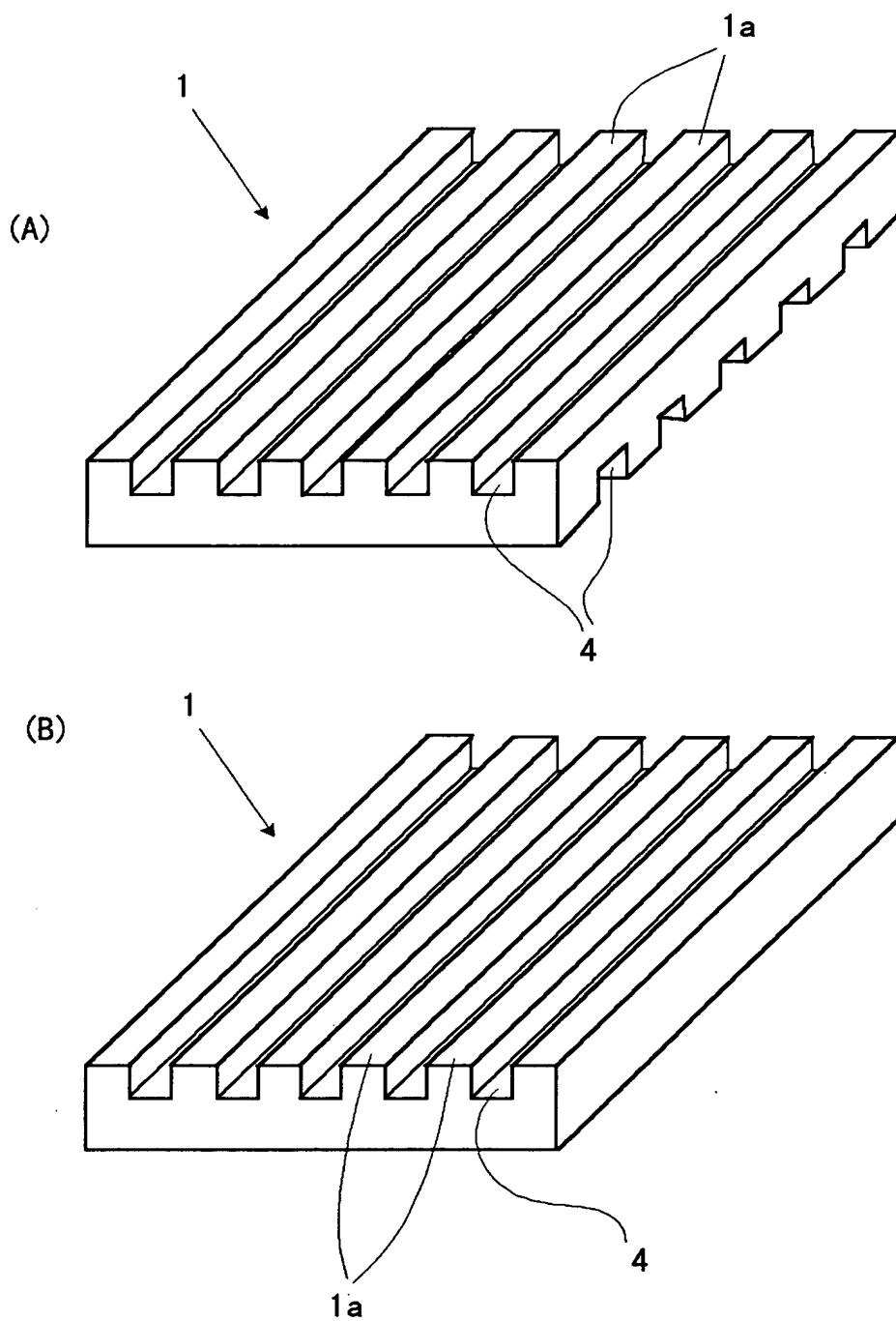
- 1 a リブ
- 2 固体高分子電解質膜
- 3 ガス拡散電極
- 4 流路

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 導電性炭素粉末と結合材とを主成分とする導電性樹脂組成物において、上記結合材として熱可塑性樹脂とカルボジイミド化合物との混合物を用いることを特徴とする導電性樹脂組成物、燃料電池セパレータ及びその製造方法並びに固体高分子型燃料電池。

【効果】 高弾性と優れた寸法精度、ガス不透過性を有する燃料電池セパレータを効率よく、大量生産できると共に、この燃料電池セパレータを一部又は全部に用いることにより、組み立て時のヒビや割れの発生がなく、高いガスシール性と優れた耐衝撃性を有する高性能な固体高分子型燃料電池が得られる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日	1993年 3月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
氏 名	日清紡績株式会社